

## 칼릭스아렌 포로젠을 이용한 다공성 박막의 초기 나노기공 형성과정에 관한 연구

김도현 · 임진형<sup>†</sup>

공주대학교 천안공과대학 신소재공학부  
331-717 충남 천안시 서북구 부대동 275  
(2011년 1월 6일 접수, 2011년 1월 28일 채택)

### A study on the Initial Nanopore Formation in the Calix Arene Based Porogen Templated Porous Thin Film

Do-Hun Kim and Jin-Heong Yim<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Seobuk-gu, Cheonan-si, Chungnam 331-717, Korea  
(Received 6 January 2011; accepted 28 January 2011)

#### 요 약

다공성 구조로 되어있는 차세대 저유전 박막( $k < 2.0$ )의 나노 기공의 초기 형성 과정을 이해하기 위하여 실세스퀴옥산(silsesquioxane; SSQ) 매트릭스에서 분산된 4-*tert*-butyl calix[4]arene-O,O',O'',O'''-tetraacetic acid tetraethyl ester(CA[4]) 포로젠이 열분해에 의해서 나노 기공으로 전환되는 과정을 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR)와 *in-situ* Position Annihilation Lifetime Spectroscopy(PALS) 연구를 통해 분석하였다. SSQ/CA[4] 하이브리드 시스템은 열 경화에 따라 효과적인 기공 구조의 균일한 박막을 제공하였다. SSQ/CA[4] 10, 20% 두 종류의 하이브리드 박막을 *in-situ* PALS 분석을 시행한 결과, CA[4] 포로젠의 분해 거동이 달랐다. SSQ/CA[4] 10% 하이브리드 박막은 300 °C 이상부터 단분자 포로젠으로부터 기인한 메조포어(~1.5 nm)가 생성되기 시작하였으나, SSQ/CA[4] 20% 하이브리드 박막은 상대적으로 낮은 온도인 250 °C부터 상태로 CA[4] 분자들이 자가 조립된 마이셀로부터 기인한 메조포어(2.5~3.0 nm)가 생성되었다. 이는 SSQ/CA[4] 20% 하이브리드 박막에서 생성된 기공의 구조가 매우 연결된 상태이기 때문에 초기에 포로젠이 분해되었을 때, 분해된 분자조각들이 쉽게 박막 외부로 빠져나올 수 있기 때문이라고 생각된다.

**Abstract** – Fourier Transform Infrared Spectroscopy and *in-situ* Position Annihilation Lifetime Spectroscopy(PALS) analysis of hybrid film, which consist of silsesquioxane(SSQ) and 4-*tert*-butyl calix[4]arene-O,O',O'',O'''-tetraacetic acid tetraethyl ester(CA[4]) have been investigated in order to understand initial formation of nanopore in the next generation porous low- $k$  dielectrics( $k < 2.0$ ). SSQ/CA[4] can provide effective homogeneous thin film having porous structure. The porogen decomposition behavior were completely different in the two kinds of SSQ/CA[4] based hybrid film (i.e. SSQ/CA[4] 10 and SSQ/CA[4] 20%). Relatively small pores(1.5 nm) come from dispersion of uni-molecular CA[4] in the SSQ matrix have been generated at 300 °C, while mesopores(2.5~3.0 nm) induced from self assembled CA[4] have been generated at 250 °C. It might be due to highly interconnected structure of SSQ/CA[4] 20% hybrid thin film resulting in facile evacuating of decomposed fragment of CA[4] molecule.

Key words: Low- $k$ , Porous Thin Film, Cyclodextrin, Porogen, Silsesquioxane

#### 1. 서 론

2 nm 보다 작은 마이크로 기공을 갖는 다공성 물질 또는 2~50 nm의 메조포어 기공을 갖는 물질은 촉매 지지체, 흡착제, 멤브레인 및 최근에는 저유전(low- $k$ ) 물질로 널리 응용될 수 있다[1-5]. 다공성 박막은 기공형성물질인 포로젠(porogen)과 열적 안정성을 가지는 실리콘계 전구체를 혼합하여 습식 코팅(스프레이 코팅, 딥코팅, 바코팅, 스핀코팅)으로 균일한 박막을 형성한 후, 막내에 있는 포로젠을 특정

한 조건(높은 온도, 용매 추출, 자외선 조사)에서 분해시켜 제조할 수 있다. 다공성 박막 내의 기공 구조(크기, 크기 분포, 기공연결도)는 포로젠의 종류 또는 포로젠의 농도, 공정 온도와 같은 합성 파라미터의 변화로부터 조절할 수 있다. 다양한 종류의 포로젠이 다공성 박막내의 기공 구조를 조절하기 위해 소개되고 있다[5-15]. 이러한 다공성 박막의 기공구조는 반도체 제조공정에 사용되는 화학약품의 확산특성뿐만 아니라 기계적, 전기적 특성의 결정에 있어서 지배적인 역할을 한다. 예를 들어, 반도체 층간 절연막 내에 나노 기공이 도입되면 박막의 유전상수를 낮추어 미세집적회로에서의 데이터 처리 속도 지연(delay)을 초래하는 RC(resistance-capacitance) delay를 감소시킬 수 있다. 저유전 박막(low- $k$  dielectrics) 응용에 있어서 이상적

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhyim@kongju.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 KAIST 입전기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

인 포로젠 분자 설계 관점은 (i) 포로젠 분자의 매트릭스에 분자수준으로 분산되어 고립된 닫힌 기공(closed pore) 형성과 (ii) 미세 선폭(feature size)의 1/10 수준의 나노 기공의 제공이다. 그러나, 다공성 박막 내에 기공도를 높이기 위해 포로젠의 농도를 증가시키면 포로젠-포로젠 상호작용이 포로젠-매트릭스 상호작용에 비해 상대적으로 커져서 포로젠 영역의 큰 응집이 발생하여 바람직하지 않는 열린 기공(open pore)을 발생시킨다. 따라서 기공도를 증가시켜 낮은 유전상수를 가지는 다공성 박막을 얻을 수 있지만 이에 따른 열린 기공의 생성에 기인한 집적회로의 신뢰성과 기계적 물성의 심각한 저하를 초래하는 한계에 도달한다. 이를 극복하기 위해서는 비교적 높은 포로젠 함량에도 닫힌 기공의 구조를 생성하는 최적의 포로젠의 설계가 중요하다. 그러나, 포로젠 분해과정에서 기공크기, 분포, 기공연결도와 같은 기공구조의 초기 형성에 대한 명확한 메커니즘은 잘 알려져 있지 않다. 따라서 포로젠의 분해 과정 중에 생성되는 나노기공 형성 연구는 최적의 포로젠을 설계함에 있어 중요한 기반을 제공할 수 있다고 생각된다.

최근, 다공성 박막을 제공하기 위한 포로젠으로 칼릭스아렌(calixarene; CA) 유도체가 보고된 바 있다[16]. 환형의 초분자체(supramolecule)로 잘 알려져 있는 CA 유도체는 사이클로덱스트린 혼합물과 비슷한 구조를 나타내기 때문에 분자캡슐로서의 연구가 많이 진행되어 왔다[17-19]. Semi-empirical quantum mechanics theory(PM3)를 이용한 분자 모델링에 따르면 분자의 크기가 반복단위 아렌기의 개수(전형적으로 4, 6, 8)에 의존한다는 것을 알 수 있다. CA 유도체 중에서 Fig. 1에서 보여주는 4-*tert*-butyl calix[4]arene-O,O',O'',O'''-tetraacetic acid tetraethyl ester(CA[4])계 포로젠은 *tert*-butyl기가 있는 아래면은 소수성, 에스터기가 있는 위면은 친수성 특성을 가지는 양친성 분자이다. 분자크기는 직경이 1.19 nm, 높이가 1.07 nm를 가지는 실린더형 모양을 가지고 있다. 이러한 양친성 분자는 용매 내에서 특정농도 이상에서는 마이셀 구조를 가지려는 특성을 가지고 있어, 매트릭스 내에 그 농도가 높아질수록 폭발적인 기공크기와 기공연결도의 성장을 보여주었다[16].

본 연구에서는, 나노 기공의 초기 형성 과정의 메커니즘을 이해하기 위하여 실세스퀴옥산(silsesquioxane: SSQ) 매트릭스에서 분산된 CA[4] 포로젠이 열분해에 의해서 나노 기공으로 전환되는 과정을 온도와 시간에 따른 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR)과 *in-situ* Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy(PALS) 분석으로부터 고찰하였다. 열처리 온도와 시간을 달리한 SSQ/CA[4] 박막의

FT-IR 조사를 통해서 CA[4] 포로젠의 분해거동을 조사하였고, 저온 열처리(100 °C, 250 °C)만 시행한 SSQ/CA[4] 하이브리드 필름을 PALS chamber 내에서 승온시키면서 초기의 기공의 생성과정을 관찰하였다. 본 연구의 접근 방법은 다공성 저유전 박막 분야에서 다양한 포로젠 시스템에도 적용을 하여 나노 기공의 형성 메커니즘 연구에 적용할 수 있을 것이라 예상된다.

## 2. 실험

### 2-1. SSQ 전구체의 합성 및 시약

실록산계 저유전 전구체인 SSQ 전구체를 합성하기 위하여 실란계 모노머로서 methyl trimethoxysilane(Aldrich Chemical Co.), 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetra(trimethoxysiloxy) cyclotetrasiloxane(Aldrich Chemical Co.)를 별도의 정제과정 없이 사용하였다. SSQ 전구체는 산촉매 하에서 sol-gel 반응을 통해 상기 두 모노머를 사용하여 제조되었다. 자세한 합성 과정은 기존 문헌에 나타나있다[20]. SSQ 전구체의 Si-OH, Si-OCH<sub>3</sub>와 Si-CH<sub>3</sub>의 함량은 <sup>1</sup>H-NMR(Bruker AM300)에 의해 각각 28.2, 0.9, 70.9%로 측정되었다. 중량 평균분자량(Mw)와 다분산도는 Gel Permeation Chromatography (Waters 2690)에 의해 측정되었고 각각 2,930, 2.14를 나타내었다. 포로젠으로 사용된 4-*tert*-butyl calix[4]arene-O,O',O'',O'''-tetraacetic acid tetraethyl ester (CA[4])(Aldrich Chemical Co.)는 별도의 정제과정 없이 사용되었다. 그리고 반응 및 코팅용매인 tetrahydrofuran(J.T. Baker), diethyl ether(J.T. Baker), acetone(J.T. Baker) 그리고 propylene glycol methyl ether acetate(PGMEA, Clariant)은 또한 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

### 2-2. 다공성 박막의 제조

다공성 박막제조를 위한 코팅용액을 SSQ 전구체와 칼릭스아렌계 포로젠을 원하는 무게비로 섞고, 용제인 PGMEA(propylene glycol monomethyl ether acetate)에 녹여서 제조하였다. 이 혼합물 용액을 p-type 실리콘 wafer에 분산시키고 3,000 rpm에 30 초간 스핀 코팅하여 박막을 제조하였다. 유기용제를 휘발시키고, SSQ 전구체를 부분적으로 경화시키기 위하여 질소 분위기하의 hot plate에서 150 °C, 1 분 그리고 250 °C, 1 분의 소프트 베이킹 공정을 수행하였다. 최종적으로 박막을 경화시키고, 포로젠을 분해시키기 위해서 cylindrical furnace(Linberg type 55642)에서 420 °C, 1 시간 동안 진공경화를 하

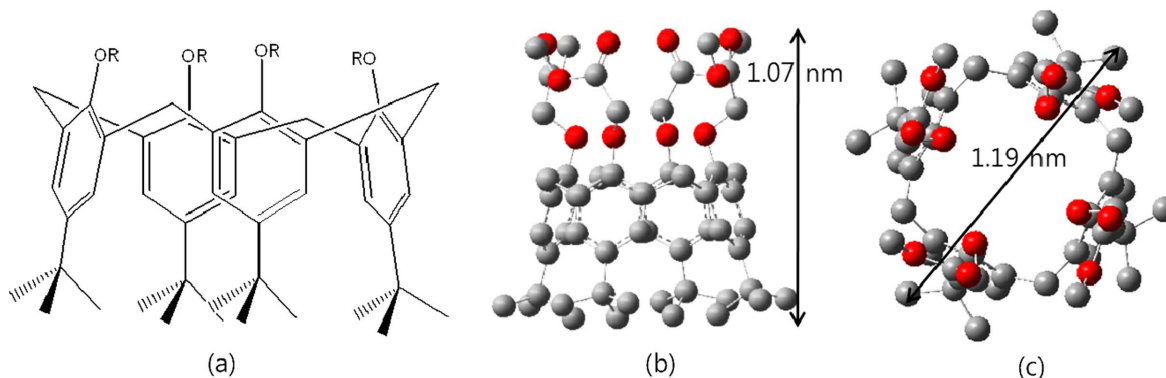


Fig. 1. Chemical & PM3-optimized structures of CA[4]. (a) Chemical structure of CA[4] R=CH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, (b) the front view of CA[4], (c) the side view of CA[4], red spheres represent oxygen atoms, and gray spheres denote carbon atoms.

였다. In-situ PALS 실험을 위해서 SSQ 전구체에 10, 20 wt%의 CA[4]가 함유된 코팅용액을 제조하고 상기 과정과 유사하게 소프트 베이킹 공정까지만 진행한 후, 포로젠 분해 단계는 진행하지 않았다.

### 2-3. 다공성 박막의 특성분석

박막의 두께 및 굴절율은 프리즘 커플러(Metricon Prism coupler 2010)를 사용하여 측정하였다. 박막의 두께와 모폴로지를 관찰하기 위하여 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy; Hitachi S4500)을 사용하여 관찰하였다. SSQ 매트릭스와 CA[4] 포로젠의 온도에 따른 화학구조의 변화 및 분해거동을 살펴보기 위해서 특별히 제작된 질소 분위기하의 in-situ heating cell을 FT-IR(BOMEM MB-104)에 장착하고 온도변화에 따른 IR 스펙트럼을 관찰하였다. CA[4] 포로젠의 열분해 거동은 TGA(TA instrument, SDTQ600)를 이용하여 질소분위기 하에서 상온에서 600 °C까지 10 °C/min으로 승온하며 측정하였다.

제조된 박막의 기공 구조변화를 측정하기 위해서 depth-profiled beam PALS를 이용하였다. 장비의 구성과 측정 방법에 대한 자세한 사항은 기존에 발표된 문헌에 잘 나타나 있다[24-26]. 각 시료들은 0.55~5.1 keV 사이에서 선택된 빔 에너지를 사용하였다. 필름의 밀도를 1.0 g/cm<sup>3</sup> 이라고 가정하면 평균 positron implantation depth는 각각 10, 30, 90, 170, 270 and 380 nm를 나타낸다. 측정된 Positron (Ps) lifetime으로부터 the extended Tao-Eldrup model[27]을 이용하여 기공크기를 결정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. SSQ/CA[4] 다공성 박막의 FT-IR 및 특성분석

본 연구의 다공성 박막 제조에 있어서 모델 포로젠으로서 아렌이

4개가 환형으로 구성된 칼릭시아렌 유도체 CA[4]가 사용되었다(Fig. 1). 선행 연구에서는, 10%의 CA[4]가 포함된 전구체로부터 제조된 필름의 나노 기공 크기는 CA[4]의 분자 크기와 유사한 1.24 nm 정도 이나 전구체 내에서 포로젠의 함량이 많아질수록 박막 내에 생성되는 나노기공의 크기가 점점 증가하여 포로젠함량이 40%에 도달했을 때는 CA[4] 분자크기의 약 2배의 나노기공(2.79 nm)을 생성시킨다고 보고한 바 있다[16]. 이것은 양친성 특성을 지니는 CA[4] 분자가 코팅 전구체 혼합물에서 임계 마이셀 농도(critical micelle concentration)에 도달하여 나타나는 현상이다. 특히 기공 연결도(interconnection length)가 30 nm에서 550 nm 이상으로 지속적으로 증가하는 현상으로부터 생성되는 나노 기공의 형상은 worm-like cylindrical 기공이라고 판단된다. 이러한 기공의 형성 과정을 살펴보기 위해서 30%의 CA[4]가 포함된 SSQ 전구체를 실리콘 웨이퍼에 코팅을 하고 온도와 시간의 변화에 따른 박막의 화학구조 변화를 FT-IR로 살펴보았다(Fig. 2). Fig. 2(a)는 SSQ 매트릭스 전구체만을 코팅한 박막의 구조변화를 살펴본 것으로서, 상온에서 전구체가 도포된 화학구조를 살펴보면 미경화된 SSQ 전구체에서 나타나는 전형적인 -OH(①), Si-OH기(⑤) 피크와 함께 SSQ 전구체의 화학구조를 반영하는 CH<sub>3</sub> absorption band(②), Si-CH<sub>3</sub>(③), Si-O-Si(④) 피크들을 확인할 수 있다. 경화시간과 온도가 올라갈수록 -OH(①), Si-OH기(⑤) 피크의 세기가 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이는 미경화된 SSQ 전구체에 존재하는 히드록시기들이 열경화에 따른 탈수반응으로 망상구조(network)로 전이된다는 것을 나타낸다. 특히 250 °C 이상에서부터 이러한 열경화 반응은 가속화되어 420 °C에 이르면 SSQ 박막에 히드록시기들은 완전히 사라진다는 것을 알 수 있다. 또한 SSQ 전구체가 경화되면 cage 형의 SSQ 구조에서 열역학적으로 안정한 network 형으로 전이되는 현상을 보이는데[28], 1,128 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 SSQ cage형 피크가 250 °C 이상부터 1,045 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 network형

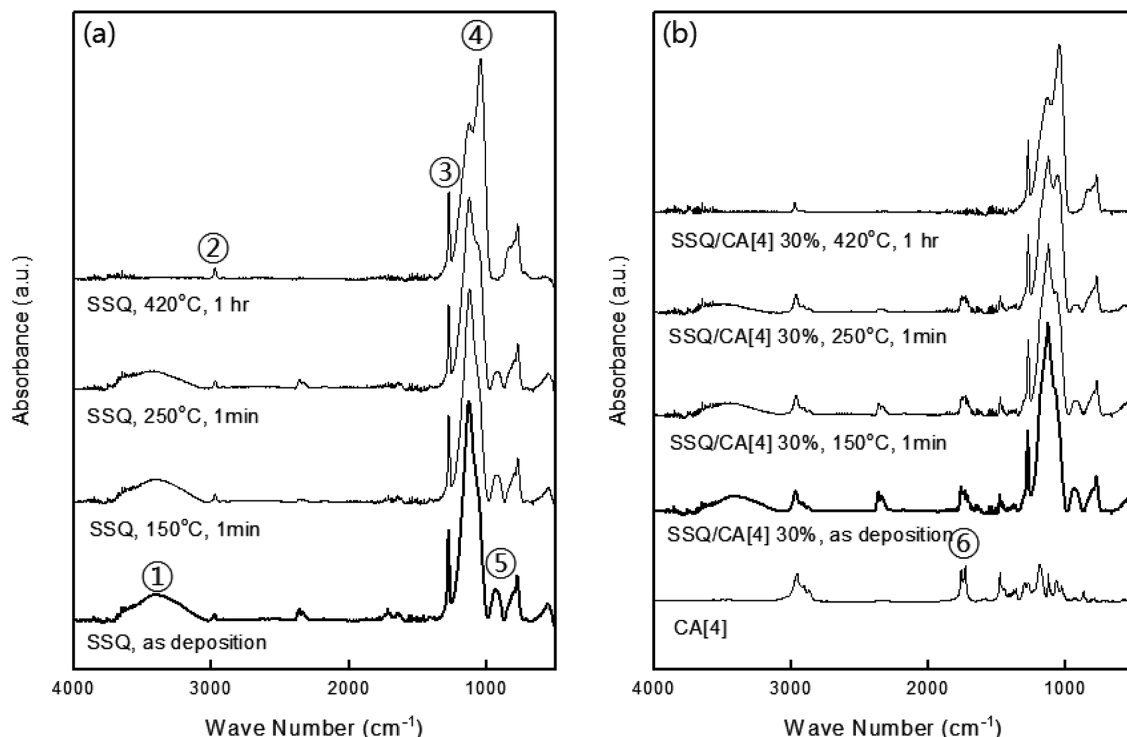


Fig. 2. Temperature swept FT-IR spectra of (a) SSQ matrix film and (b) SSQ/CA[4] 30% hybrid film. ①: -OH, ②: aliphatic stretching, ③: Si-CH<sub>3</sub>, ④: Si-O-Si, ⑤: Si-OH, ⑥: C=O.

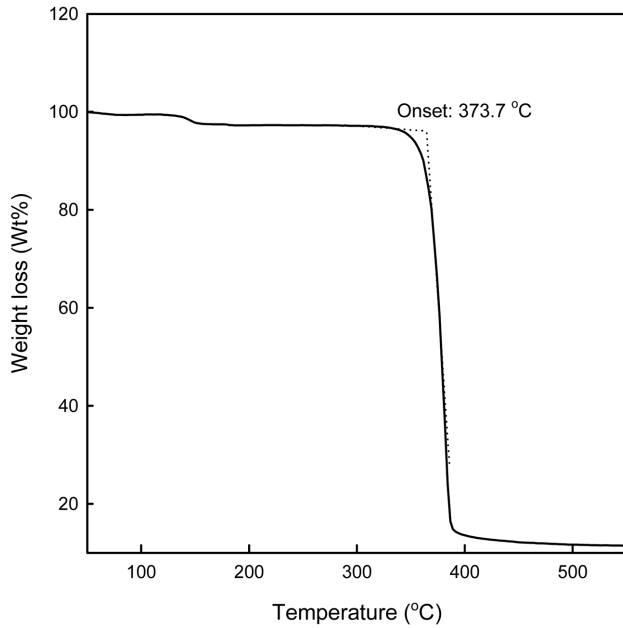


Fig. 3. Thermogravimetric analysis (TGA) graph for CA[4].

피크로 전환되는 것을 확인할 수 있다. SSQ/CA[6] 30%의 전구체를 박막으로 도포하고 FT-IR을 관찰한 결과를 살펴보면(Fig. 2(b)), 250 °C까지는 CA[4] 포로젠이 가지고 있는 C=O기(⑥)를 관찰할 수 있다. 다공성 SSQ 박막이 420 °C 온도에 도달하게 되면 CA[4]가 가지고 있는 특성피크들이 완전히 사라지고 전형적인 경화된 SSQ 박막의 형태만을 보이게 된다. 즉, CA[4] 포로젠이 완전히 열분해되어 다공성 구조의 SSQ 박막이 만들어졌다는 것을 알 수 있다. CA[4] 포로젠의 열분해 거동을 자세히 보여주기 위해서 Fig. 3에 TGA 결

과를 나타내었다. 약 350 °C까지 CA[4] 포로젠의 분해는 거의 이루어지지 않다가, 약 360 °C부터 급격하게 분해되는 거동을 보인다. 즉 SSQ 매트릭스가 완전히 완전히 경화되는 시점까지 포로젠의 영역을 유지하고 있다가, 매트릭스가 충분히 강건화된 구조가 되었을 때, CA[4] 포로젠이 급격히 분해되어 매트릭스의 free volume을 통하여 박막 외부로 빠져나와 CA[4] 포로젠이 있던 영역에 나노 기공을 형성시키게 된다. 제조된 박막의 단면의 모폴로지를 관찰하기 위해서 FE-SEM 분석을 수행하였다. Fig. 4에서 보는 것과 같이 평탄도가 우수한 SSQ 박막과 다공성 SSQ/CA[4] 30% 박막을 얻을 수 있었다. Fig. 4(b)에서 보듯이 CA[4]로 인해서 만들어진 나노기공을 FE-SEM의 3만배의 이미지에서는 관찰 할 수 없었다. 이것은 CA[4]로부터 생성된 나노 기공이 포로젠 분자간의 응집 현상 없이 잘 분산되었음을 의미한다.

### 3-2. SSQ/CA[4] 하이브리드 박막의 *in-situ* PALS 연구

CA[4] 포로젠이 SSQ 매트릭스 내에서 분해되면서 나노기공을 형성하는 초기 전이상태를 *in-situ* 상태에서 관찰하기 위해서 소프트 베이킹만을 거친 SSQ/CA[4] 10%(포로젠의 단 분자상태 분산)와 SSQ/CA[4] 20%(자가 조립된 포로젠의 마이셀 분산 상태) 하이브리드 박막을 준비하였다. 이를 PALS chamber내에서 진공 하에서 승온하면서 CA[4] 포로젠을 분해시키면서 PALS 분석을 수행하였다. Table 1과 2는 SSQ/CA[4] 10%와 SSQ/CA[4] 20%에 대한 여러 가지 경화 온도/시간 단계에서의 Ps lifetime( $\tau$ )과 Ps 세기 결과를 보여주고 있다. 3가지의 Ps lifetime( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ )으로 extended Tao-Eldrup model에 data fitting을 하였다. 일반적으로 Ps lifetime이 길면 길수록 나노기공의 크기가 크다는 것을 나타낸다. 이때, 기공의 크기는 2.5 ns 정도의  $\tau_1$ 은 ~0.6 nm, 6~10 ns 정도의  $\tau_2$ 는 1 nm를 나타내며 이는 SSQ 매트릭스 자체에서 가지고 있는 분자 free volume에 기인한 것이다.

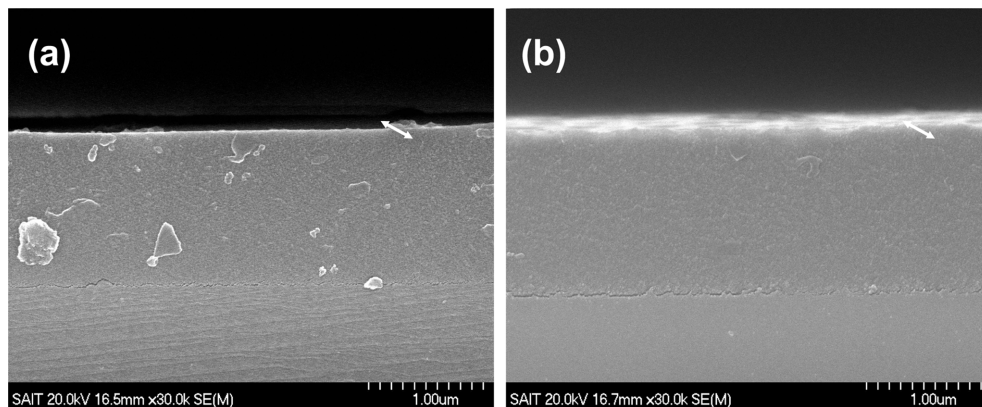


Fig. 4. FE-SEM photographs of the cross section of (a) SSQ film, (b) SSQ/CA[4] 30% porous film.

Table 1. PALS results using full spectrum fitting for CA[4]-10%-250 °C hybrid film. The spectrum fit is for a beam energy of 5.1 keV unless otherwise stated

Annealing Temp (°C)	$\tau_1$ (ns)	$I_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$I_2$ (%)	$\tau_3$ (ns)	$I_3$ (%)	$I_{vac}^f$ (%)	$I_{tot}$ (%)
20	2.6	14.9	6.4	7.8	/	/	1.0	23.7
250 / 5 min	2.7	12.9	6.8	10.8	/	/	2.2	25.9
300 / 5 min	1.8	8.1	5.5	15.9	16.7	2.1	2.3	28.4
340 / 5 min	1.5	6.6	6.2	12.1	14.7	10.8	2.7	32.2
380 / 5 min	2.4	6.6	8.4	14.2	16.9	7.9	2.5	31.2
420 / 5 min	~2.0	~5.0	6.2	12.3	14.0	14.2	3.0	34.5
420 / 1 hr	1.7	6.0	7.7	14.5	15.5	12.2	3.0	35.7

**Table 2.** PALS results using full spectrum fitting for CA[4]-20%-250 °C hybrid film. The spectrum fit is for a beam energy of 5.1 keV unless otherwise stated

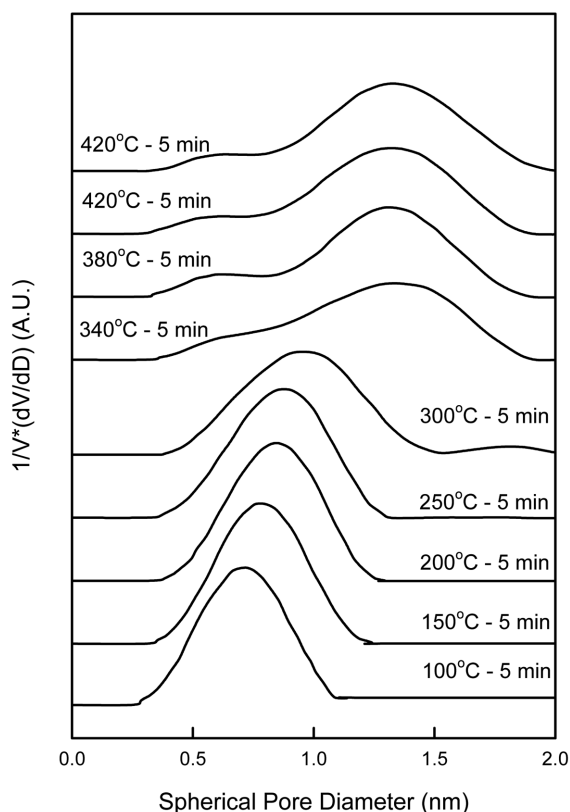
Annealing Temp (°C)	$\tau_1$ (ns)	$I_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$I_2$ (%)	$\tau_3$ (ns)	$I_3$ (%)	$I_{vac}^f$ (%)	Ps $F_{escape}$ (%)	$I_{tot}$ (%)
20	2.6	15.7	6.1	6.0	/	/	0.3	/	22
250 / 5 min	2.5	8.8	6.4	7.5	34.4	5.0	6.1	55	27.4
300 / 5 min	2.6	7.6	6.5	7.5	31.1	7.3	7.0	49	29.4
340 / 5 min	3.0	7.0	10.1	8.3	34.9	9.0	6.9	43	31.2
380 / 5 min	2.8	5.4	10.3	10.5	32.0	9.8	8.3	46	34
420 / 5 min	2.8	5.7	10.9	11.3	34.6	10.0	8.2	45	35.2
420 / 1 hr	2.6	5.6	10.4	11.0	33.8	11.1	8.6	44	36.3

16 ns 정도의  $\tau_3$ 는 단분산된 CA[4] 포로젠에 의하여 생성된 나노 기공에 의한 것으로 약 1.5 nm 정도의 기공을 나타내며 30~35 ns의 경우에는 마이셀을 형성한 CA[4] 포로젠에 기인한 것으로써 약 2~2.5 nm의 메조기공을 의미한다. Table 1에서는 10%의 CA[4] 포로젠이 SSQ 매트릭스 내에서 단분자 상태로 분산된 상태의 박막으로 포로젠에 기인한 Ps lifetime( $\tau_3$ )은 15~17 ns, Ps component 라는 것을 명확하게 알 수 있고, 이는 300 °C부터 나타나며 그 세기 또한 꾸준히 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 경화온도가 300 °C에 도달하게 되면 CA[4] 포로젠의 분해가 시작되고 420 °C, 5분에 도달할 때까지 지속적으로 분해가 되는 것을 알 수 있다. 하지만 그 이후로는 시간이 경과하여도 크게 Ps 세기가 증가하지 않는 것으로 보아서 매트릭스의 경화만 일어날 뿐 포로젠의 분해는 420 °C, 5분 이내에 완료되었다는 것을 의미한다.

CA[4] 10%가 분산된 SSQ 매트릭스 내에서의 기공구조의 성장을 명확하게 보여주기 위해서 Fig. 5에서 각 경화온도/시간 단계별로 기

공분포곡선(pore size distribution; PSD)을 보여주고 있다. 250 °C 이하에서는 매트릭스의 free volume에서 기인한 피크만을 보여주고 있으며, 이는 경화온도가 높아짐에 따라서 약간씩 기공크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 300 °C에 도달하면 포로젠의 분해에 의한 메조기공을 나타내는 작은 피크가 형성됨을 관찰할 수 있다. 340 °C에 도달하면 CA[4]에 의한 기공이 명확하게 생성되며 경화온도가 증가할수록 매트릭스 free volume에 의한 기공피크에 비해서 메조기공 피크가 성장함을 알 수 있다.

Table 2는 SSQ/CA[4] 20%에 대한 여러 가지 경화온도/시간 단계에서의 Ps lifetime( $\tau$ )과 Ps 세기 결과를 보여주고 있다. SSQ/CA[4] 10% 하이브리드 박막의 결과와의 가장 큰 차이점은 메조기공으로부터 기인한  $\tau_3$ 가 30~35 ns로써 기공의 크기가 커졌고, 초기 생성되는 온도도 250 °C부터 발견된다는 것이다. 이는 SSQ/CA[4] 20%로부터 생성되는 메조기공은 CA[4]의 단분자 분산에 의한 분해가 아니고 양친성을 가지는 CA[4] 포로젠의 자가조립에 의한 마이셀로부터 기공이 만들어진다는 것을 알 수 있다. 또는 초기 분해온도도 SSQ/CA[4] 10% 보다 낮은 온도인 250 °C부터 초기 분해가 시작된다는 것을 알 수 있다. Ps  $F_{escape}$ 는 Ps이 박막 내에서 진공상태로 빠져나가면서 매트릭스와의 상호작용 없이 종말되는 142 ns의 Ps lifetime을 가지는 Ps의 %를 나타내는 것으로써 이는 기공의 구조가 매우 연결된 구조에 기인한 것이다. Ps의 조사에너지 5.1 keV를 사용했을 때의 평균 implantation depth를 고려하면, 250 °C 경화온도에서 이 수치가 50%를 넘는다는 것은 CA[4]가 분해되고 난 이후 기공의 구조가 이미 기공연결도가 380 nm 이상이 된 상태라는 것을 의미한다. SSQ/CA[4] 20%가 420 °C 1 시간 이후 완전히 경화된 이후에 기공연결도가 350 nm라는 것을 고려해보면 기공 연결도는 경화온도에 따라서 증가하는 것이 아니고 포로젠의 농도에 의존한다는 것을 알 수 있다. SSQ/CA[4] 20% 하이브리드 박막에서 생성된 기공의 구조가 매우 연결된 상태이기 때문에 초기에 포로젠이 분해되었을 때, 분해된 분자들이 쉽게 박막 외부로 빠져나올 수 있고 이로 인해서 초기 기공생성 온도가 SSQ/CA[4] 10% 하이브리드 박막에 비해서 낮은 온도에서 시작된다고 생각되어진다. 다시 말하면 연결된 기공구조로 생성되어진 SSQ/CA[4] 20% 하이브리드 박막은 포로젠 분해물이 쉽게 빠져나올 수 있는 경로를 제공하기 때문에 낮은 분해온도에서도 메조기공이 형성되는 반면에 상대적으로 닫힌 구조로 생성되어진 SSQ/CA[4] 10% 하이브리드 박막은 메조기공이 형성되기 위해서는 높은 온도를 필요로 한다.

**Fig. 5.** The evolution of pore size distribution for SSQ/CA[4] 10% with annealing temperature/time by using in-situ PALS CONTIN analysis.

#### 4. 결 론

SSQ/CA[4] 하이브리드 박막은 온도/시간 변화에 따른 화학구조

(FT-IR) 변화, 열 분해거동(TGA), 형상학적 단면구조 비교를 살펴본 결과, 효과적인 기공 구조의 균일한 박막을 제공하였다. SSQ/CA[4] 10, 20% 두 종류의 하이브리드 박막의 열경화에 따른 *in-situ* PALS 해석으로부터 포로젠으로부터 유도되는 나노기공의 모양/크기/연결도로부터 초기 나노기공 형성과정을 알 수 있었다. SSQ/CA[4] 10% 하이브리드 박막은 300 °C 이상부터 단분자 포로젠으로부터 기인한 메조포어(~1.5 nm)가 생성되기 시작하였으나, SSQ/CA[4] 20% 하이브리드 박막은 상대적으로 낮은 온도인 250 °C부터 상태로 CA[4] 분자들이 자가 조립된 마이셀로부터 기인한 메조포어(2.5~3.0 nm)가 생성되었다. 이는 SSQ/CA[4] 하이브리드 박막에서 생성된 기공의 구조의 차이에 따른 포로젠이 분해된 분자조각들이 박막 외부로 빠져나오는 확산속도에 기인한다는 것을 유추할 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(No. 2009-0065498).

## 참고문헌

- Corma, A., "From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis," *Chem. Rev.*, **97**(6), 2373-2419(1997).
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism," *Nature*, **359**, 710-712(1992).
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. and Kato, C., "The Preparation of Alkyltrimethylammonium-kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**(4), 988-992(1990).
- Tamaki, R. and Chujo, Y., "Synthesis of IPN Polymer Hybrids of Polystyrene Gel and Silica Gel by an in-situ Radical Polymerization Method," *J. Mater. Chem.* **8**(5), 1113-1115(1998).
- Lee, B., Park, Y.-H., Hwang, Y.-T., Oh, W., Yoon, J. and Ree, M., "Ultralow-k Nanoporous Organosilicate Dielectric Films Imprinted with Dendritic Spheres," *Nature Materials*, **4**, 147-151(2005).
- Kim, H. C., Wilds, J. B., Kreller, C. R., Volksen, W., Brock, P. J., Lee, V. Y., Magbitang, T., Hedrick, J. L., Hawker, C. J. and Miller, R. D., "Fabrication of Multi Layered Nanoporous Poly(methyl silsesquioxane)," *Adv. Mater.*, **14**(22), 1637-1639(2002).
- Kohl, A. T., Mimna, R., Shick, R., Rhodes, L., Wang, Z. L. and Kohl, P. A., "Low-k, Porous Methyl Silsesquioxane and Spin-On-Glass," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**(2), 77-79(1999).
- de Theije, F. J., Balkenendl, A. R., Verheijen, M. A., Baklanov, M. R., Mogilnikov, K. P. and Furukawa, Y., "Structural Characterization of Mesoporous Organosilica Films for Ultralow-k Dielectrics," *J. Phys. Chem. B.*, **107**(18), 4280-4289(2003).
- Yang, S., Mirau, P. A., Pai, C., Nalamasu, O., Reichmanis, E., Pai, J. C., Obeng, Y. S., Seputro, J., Lin, E. K., Lee, H., Sun, J. and Gidley, D. W., "Nanoporous Ultralow Dielectric Constant Organosilicates Templated by Triblock Copolymers," *Chem. Mater.*, **14**(1), 369-374(2002).
- Lee, B., Oh, W., Hwang, Y., Park, Y.-H., Yoon, J., Jin, K. S., Heo, K., Kim, J., Kim, K.-W. and Ree, M., "Imprinting Well-controlled Nanopores in Organosilicate Dielectric Films; Triethoxysilyl-modified Six-armed Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Its Chemical Hybridization with An Organosilicate Precursor," *Adv. Mater.*, **17**(6), 696-701(2005).
- Lee, B., Oh, W., Yoon, J., Hwang, Y., Kim, J., Landes, B. G., Quintana, J. P. and Ree, M., "Scattering Studies of Nanoporous Organosilicate Thin Films Imprinted with Reactive Star Porogens," *Macromolecules*, **38**(22), 8991-8995(2005).
- Kim, J.-S., Kim, H.-C., Lee, B. and Ree, M., "Imprinting of Nanopores in Organosilicate Dielectric Thin Films with Hyperbranched Ketalized Polyglycidol," *Polymer*, **46**, 7394-7402(2005).
- Yim, J.-H., Jeong, H.-D. and Pu, Y. S., "The Preparation of Nanoporous Siloxane Films Using Saccharide Derivatives as New Porogen," *Thin Solid Films*, **476**, 46-50(2005).
- Yim, J.-H., Lyu, Y.-Y., Jeong, H.-D., Song, S. A., Hwang, I.-S., Lee, J. H., Mah, S. K., Chang, S., Park, J.-G., Hu, Y. F., Sun, J. N. and Gidley, D. W., "The Preparation and Characterization of Small Mesopores in Siloxane-based Materials That Use Cyclodextrins as Templates," *Adv. Func. Mater.*, **13**(5), 382-386(2003).
- Yim, J.-H., Seon, J.-B., Jeong, H.-D., Pu, Y. S., Baklanov, M. R. and Gidley, D. W., "Morphological Control of Nanoporous Films by the Use of Functionalized Cyclodextrins as Porogens," *Adv. Funct. Mater.*, **14**(3), 277-282(2004).
- Yim, J.-H., Kim, J., Gidley, D. W., Vallery, R. S., Peng, H.-G., An, D. K., Choi, B., Park, Y.-K. and Jeon, J.-K., "Calixarene Derivatives as Novel Nanopore Generators for Templates of Nanoporous Thin Films," *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 369-376(2006).
- Gutsche, C. D., Dhawan, B., No, K. H. and Muthukrishnan, R., "Calixarene. 4. The Synthesis, Characterization, and Properties of the Calixarenes from p-tert-butylphenol," *J. Am. Chem. Soc.*, **103**(13), 3782-3792(1981).
- Cho, Y. L., Rudkevich, D. M. and Rebek Jr. J., "Expanded Calix[4]arene Tetraurea Capsules," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(40), 9868-9869(2000).
- Alexandratos, S. D. and Natesan, S., "Synthesis and Ion-binding Affinities of Calix[4]arenes Immobilized on Cross-linked Polystyrene," *Macromolecules*, **34**(2), 206-210(2001).
- Lee, K. H. and Yim, J.-H., "Porous Low-dielectric Constant Thin Film with Controlled Solvent Diffusion," U.S. Patent No. 11, 263,867(2006).
- Baklanov, M. R., Mogilnikov, K. P., Polovinkin, V. G. and Dultsev, F. N., "Determination of Pore Size Distribution in Thin Films by Ellipsometric Porosimetry," *J. Vac. Sci. & Technol. B.* **18**(3), 1385-1391(2000).
- Baklanov, M. R. and Mogilnikov, K. P., "Non-destructive Characterisation of Porous Low-k Dielectric Films," *Microelectron. Eng.*, **64**, 335-349(2002).
- Maex, K., Baklanov, M. R., Shamiryan, D., Iacopi, F., Brongersma, S. and Yanovitskaya, Z. Sh., "Low Dielectric Constant Materials for Microelectronics," *J. Appl. Phys.* **93**(11), 8793-8841(2003).
- Gidley, D. W., Peng, H. G. and Vallery, R. S., "Positron Annihilation as a Method to Characterize Porous Materials," *Ann. Rev. Mat. Res.* **36**, 49-79(2006).
- Gidley, D. W., Frieze, W. E., Dull, T. L., Sun, J., Yee, A. F., Nguyen, C. V. and Yoon, D. Y., "Determination of Pore-size Distribution in Low-dielectric Thin Films," *Appl. Phys. Lett.* **76**(10), 1282-1284

- (2000).
26. Gidley, D. W., Frieze, W. E., Yee, A. F., Dull, T. L., Ho, H.-M. and Ryan, E. T., "Positronium Annihilation in Mesoporous Thin Films," *Phys. Rev. B, Rapid Comm.* **60**(8), R5157-R5160(1999).
27. Dull, T. L., Frieze, W. E., Gidley, D. W., Sun, J. N. and Yee, A. F., "Determination of Pore Size in Mesoporous Thin Films from the Annihilation Lifetime of Positronium," *J. Phys. Chem. B.* **105**(20), 4657-4662(2001).
28. Liu, W. C., Yang, C. C., Chen, W. C., Dai, B. T. and Tsai, M. S., "The Structural Transformation and Properties of Spin-on Poly (Silsesquioxane) Films by Thermal Curing" *J. Non-Cryst. Solids.*, **311**, 233-240(2002).